



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 787**

51 Int. Cl.:
C07B 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04740602 .0**

86 Fecha de presentación : **03.07.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1648845**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Método para extraer impurezas utilizando líquidos iónicos.**

30 Prioridad: **21.07.2003 DE 103 33 258**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Maase, Matthias;**
Budich, Manuel;
Grossmann, Georg y
Szarvas, Laszlo

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 305 787 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para extraer impurezas utilizando líquidos iónicos.

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la remoción extractiva de fenoles, alcoholes, aminas, fosfinas, hidroxilaminas, hidrazinas, oximas, iminas, agua, ácidos carboxílicos, aminoácidos, ácidos hidroxámicos, ácidos sulfínicos, ácidos sulfónicos, ácidos peroxicarboxílicos, ácidos fosfonosos, ácidos fosfinosos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos o ácidos fosfóricos de disolventes apróticos por medio de líquidos iónicos de la Fórmula $[K]_n^+[A]^{n-}$, en donde

10 n es 1, 2 o 3;

[K]⁺ se selecciona del grupo que consiste de:

15 cationes de amonio cuaternarios de la Fórmula $[NR^1, R^2, R^3, R^4]^+$ (Ia),

cationes de fosfonio cuaternarios de la Fórmula $[PR^1, R^2, R^3, R^4]^+$ (Ib),

en donde

20 R^1, R^2, R^3, R^4 son cada uno alquilo C_1-C_{12} o fenil-Alquilo C_1-C_4 , en donde los radicales alifáticos pueden llevar de 1 a 4 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, amino, ciano, alcoxi C_1-C_4 y el anillo fenilo puede llevar los sustituyentes mencionados anteriormente y también alquilo C_1-C_6 , carboxilato y grupos sulfonato;

25 R^1 y R^2 se pueden tomar juntos para formar un radical alquileno C_4-C_5 que se puede sustituir por alquilo C_1-C_4 , halógeno, ciano o Alcoxi C_1-C_4 ;

cationes imidazolinio de la Fórmula,

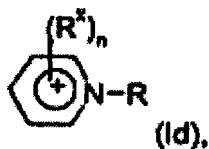
30



35

cationes piridinio de la Fórmula,

40



45

cationes pirazolio de la Fórmula,

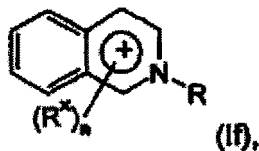
50



55

cationes quinolinio de la Fórmula,

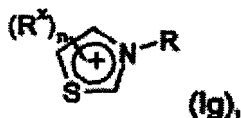
60



65

cationes tiazolio de la Fórmula,

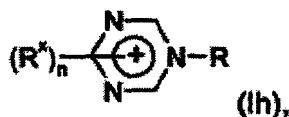
5



10

cationes triazinio de la Fórmula,

15



20

en donde el índice n y los sustituyentes R y R^x tienen los siguientes significados:

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

25

R es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o fenil-Alquilo C₁-C₄,

en donde los radicales alifáticos pueden llevar de 1 a 4 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, amino, ciano, Alcoxi C₁-C₄ y el anillo fenilo puede llevar los sustituyentes mencionados anteriormente y también Alquilo C₁-C₆, carboxilato y grupos sulfonato;

30

R^x es alquilo C₁-C₆, halógeno, amino, ciano, alcoxi C₁-C₄, carboxilato o sulfonato;

[A]_n⁻ es el anión parcialmente o completamente desprotonado de un ácido prótico orgánico o inorgánico H_nA (III), en donde n es un entero positivo e indica la carga en el anión.

35

Los líquidos iónicos están en un campo de investigación muy joven. En general, el término “líquidos iónicos” se refiere a sales que tienen un punto de ebullición entre 100°C. Tal una amplia definición también comprende líquidos iónicos con base en haluros de metal tal como aluminio, zinc o cloruro de cobre.

40

En el caso de los procesos de extracción presentes, los líquidos iónicos con base en haluros de metal, como se describen, por ejemplo, en la WO 01/40150, no son adecuados si ellos reaccionaran con el grupo funcional prótico de la molécula a ser extraída.

45

Por esta razón, los líquidos iónicos se definen más estrechamente como para los propósitos anteriores de la presente invención.

La extracción de impurezas de azufre del combustible utilizando los líquidos iónicos mencionados al inicio como se describe en la literatura (WO 01/40150, DE 101 55 281).

50

Se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos que llevan grupos próticos también se pueden extraer de hidrocarburos. El proceso no solamente da buenos resultados en las extracciones de alcanos, pero puede sorprendentemente también extenderse a extracciones de hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos demuestran de forma impresionante que el cresol, que lleva un grupo OH (prótico), se puede extraer eficientemente del hidrocarburo de clorobenceno aromático.

55

Los líquidos iónicos se pueden preparar, por ejemplo, como se describe en la monografía por P. Wasserscheid y T. Welton “Ionic liquids in synthesis”, Wiley-VCH 2003, mediante alquilación y/o intercambio de ión.

60

Para los propósitos de la presente invención, los líquidos iónicos son las sales definidas al inicio. En lo siguiente, los líquidos iónicos se describen en más detalle, especialmente en términos de la naturaleza de los aniones.

65

Los cationes preferidos son sales de amonio (Ia) o sales de 1,3-imidazolio sustituido (Ic). Se da muy particular preferencia a las sales de imidazolio (Ic) que comprende 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-propilimidazolio, 1-isopropil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-pentilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-heptil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-decil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-benzilimidazolio, 1-metil-3-(3-fenilpropil)imidazolio, 1-(2-etil)hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-nonilimidazolio, 1-metil-3-decilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio o 1-butil-2,3-dimetilimidazolio como catión 1,3-imidazolio sustituido.

ES 2 305 787 T3

Los líquidos iónicos utilizados en el proceso la presente invención comprenden un anión A^{n-} que es el anión parcialmente o completamente desprotonado de un ácido prótico orgánico o inorgánico H_nA (III), en donde n es un entero positivo e indica la carga en el anión.

5 Para los propósitos de la presente invención, un anión parcialmente desprotonado es un anión de un ácido polibásico que aún comprende uno o más átomos de hidrógeno desprotonados. De forma correspondiente, un anión completamente desprotonado es un anión que no comprende átomos adicionales de hidrógeno desprotonado.

Los aniones preferidos A^{n-} son:

10 fluoruro; hexafluorofosfato; hexafluoroarsenato; hexafluoroantimonato; trifluoroarsenato; nitrito; nitrato; sulfato; hidrosulfato; carbonato; hidrogen-carbonato; fosfato; hidrogenfosfato; dihidrogenfosfato, vinilfosfonato, dicianamida, bis(pentafluoroetil)fosfinato, tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato, tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato, bis[oxalato(2-)]borato, bis[salicilato(2-)]-borato, bis[1,2-bencenodiolato(2-)-O,O']borato, tetracianoborato.

15 El borato tetrasustituido de la Fórmula (IIa) $[BR^aR^bR^cR^d]^-$, en donde R^a a R^d son cada uno, independientemente el uno del otro, flúor o un orgánico que comprende carbono, radical alifático o aralifático, aromático, cíclico o acíclico, saturado o no saturado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y puede comprender uno o más heteroátomos y/o se sustituye por uno o más grupos funcionales o halógenos.

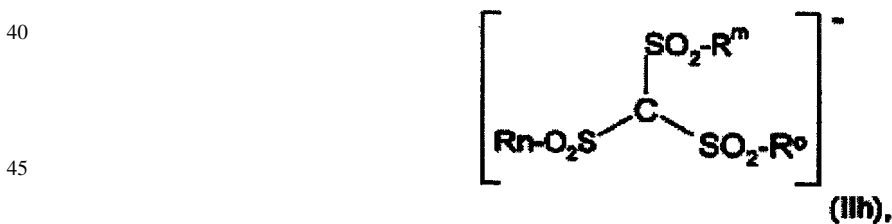
20 El sulfonato orgánico de la Fórmula (IIb) $[R^e-SO_3]^-$, en donde R^e es un orgánico que comprende carbono, radical alifático o aralifático, aromático, cíclico o acíclico, saturado o no saturado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y puede comprender uno o más heteroátomos y/o se puede sustituir por uno o más grupos funcionales o halógenos.

25 El carboxilato de la Fórmula (IIc) $[R^f-COO]^-$, en donde R^f es hidrógeno o un orgánico que comprende carbono, radical alifático o aralifático, aromático, cíclico o acíclico, saturado o no saturado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y puede comprender uno o más heteroátomos y/o se puede sustituir por uno o más grupos funcionales o halógenos.

30 (Fluoroalquil)fluorofosfato de la Fórmula (IId) $[PF_x(C_yF_{2y+1}-zH_z)_6-x]^-$, en donde $1 \leq x \leq 6$, $1 \leq y \leq 8$ y $0 \leq z \leq 2y+1$;

35 La imida de la Fórmula (IIe) $[R^g-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (IIff) $[R^i-SO_2-N-CO-R^j]^-$ o (IIgg) $[R^k-CO-N-CO-R^l]^-$, en donde R^g a R^l son cada uno, independientemente el uno del otro, hidrógeno o un orgánico que comprende carbono, radical alifático o aralifático, aromático, cíclico o acíclico, saturado o no saturado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y puede comprender uno o más heteroátomos y/o se puede sustituir por uno o más grupos funcionales o halógenos;

El metido de la Fórmula (IIh)



50 en donde R^m a R^o son cada uno, independientemente el uno del otro, hidrógeno o un orgánico que comprende carbono, radical alifático o aralifático, aromático, cíclico o acíclico, saturado o no saturado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y puede comprender uno o más heteroátomos y/o se puede sustituir por uno o más grupos funcionales o halógenos; el sulfato orgánico de la Fórmula (IIi) $[R^pO-SO_3]^-$, en donde R^p es un orgánico que comprende carbono, radical alifático o aralifático, aromático, cíclico o acíclico, saturado o no saturado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y puede comprender uno o más heteroátomos y/o se puede sustituir por uno o más grupos funcionales o halógenos.

55 La carga "n-" en el anión A^{n-} es "1-", "2-" o "3-". Ejemplos de aniones de doble carga negativa son sulfato, hidrogenfosfato y carbonato. Un ejemplo de un anión de triple carga negativa es fosfato.

60 Los posibles heteroátomos son en principio todos los heteroátomos que son capaces de reemplazar formalmente un grupo $-CH_2-$, $-CH=$, un grupo C.ident. o un grupo $=C=$. Si el radical que comprende carbono comprende heteroátomos, se da preferencia a oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y sílice. Los grupos preferidos, en particular, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR-$, $-N=$, $-PR-$, $-PR_2$ y $-SiR_2-$, en donde los radicales R son en cada caso la parte restante del radical que comprende carbono.

65 Los grupos funcionales posibles son en principio todos los grupos funcionales que se pueden unir a átomo de carbono o a heteroátomo. Ejemplos de grupos adecuados son $-OH$ (hidroxil), $=O$ (en particular como un grupo carbo-

ES 2 305 787 T3

nilo), $-\text{NH}_2$ (amino), $=\text{NH}$ (imino), $-\text{COOH}$ (carboxil), $-\text{CONH}_2$ (carboxamida) y $-\text{CN}$ (ciano). Los grupos funcionales y heteroátomos pueden también ser directamente adyacentes, de modo que las combinaciones de una pluralidad de átomos adyacentes, por ejemplo $-\text{O}-$ (éter), $-\text{S}-$ (tioéter), $-\text{COO}-$ (éster), $-\text{CONH}-$ (amida secundaria) o $-\text{CONR}-$ (amida terciaria), también se comprenden.

5

El orgánico que comprende carbono preferido, radical alifático o aralifático, aromático, cíclico o acíclico, saturado o no saturado tiene de 1 a 30 átomos de carbono como los radicales R^a a R^d en borato tetrasustituido (IIa), el radical R^e en el sulfonato orgánico (IIb), el radical R^f en el carboxilato (IIc) y los radicales R^g a R^l en las imidas (IIe), (IIf) y (IIg) son, independientemente el uno del otro,

10

- Alquilo C_1-C_{30} y sus arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxil-, amino-, carboxil-, formilo-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$ o $-\text{CO}-\text{N}<-$ derivados sustituidos, por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propil (isobutil), 2-metil-2-propil(terc-butil), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, henicosisilo, docosisilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo, triacontilo, fenilmetil(bencil), difenilmetilo, trifenilmetilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, metoxi, etoxi, formilo, acetilo o $\text{C}_n\text{F}_{b-2(n-a)+(1-b)}\text{H}_{2a+b}$ en donde $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b=0$ o 1 (por ejemplo CF_3 , C_2F_5 , $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_{(n-2)}\text{F}_{2(n-2)+1}$, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$);

15

- Cicloalquilo C_3-C_{12} y sus arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxil-, amino-, carboxil-, formilo-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$ derivados sustituidos, por ejemplo ciclopentilo, 2-metil-1-ciclopentilo, 3-metil-1-ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-1-ciclohexilo, 3-metil-1-ciclohexilo, 4-metil-1-ciclohexilo o $\text{C}_n\text{F}_{2(n-a)-(1-b)}\text{H}_{2a-b}$ en donde $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b=0$ o 1 ;

20

- Alqueno C_2-C_{30} y sus arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxil-, amino-, carboxil-, formilo-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$ derivados sustituidos, por ejemplo 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo o $\text{C}_n\text{F}_{2(n-a)-(1-b)}\text{H}_{2a-b}$ en donde $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b=0$ o 1 ;

30

- Cicloalqueno C_3-C_{12} y sus arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxil-, amino-, carboxil-, formilo-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$ derivados sustituidos, por ejemplo 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo o $\text{C}_n\text{F}_2(n-a)-3(1-b)\text{H}_{2a-3b}$ en donde $n \leq 30$, $0 \leq a \leq n$ y $b=0$ o 1 ;

35

- arilo o heteroarilo que tiene de 2 a 30 átomos de carbono y sus alquilo-, arilo-, heteroarilo-, cicloalquilo-, halógeno-, hidroxil-, amino-, carboxil-, formilo-, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$ o $-\text{CO}-\text{O}-$ derivados sustituidos, por ejemplo fenilo, 2-metilfenil (2-tolil), 3-metilfenil (3-tolil), 4-metilfenilo, 2-etilfenilo, 3-etilfenilo, 4-etilfenilo, 2,3-dimetilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 3,5-dimetilfenilo, 4-fenilfenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-pirrolilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo o $\text{C}_6\text{F}_{(5-a)}\text{H}_a$ en donde $0 \leq a \leq 5$.

40

Si el anión A^{n-} es un borato tetrasustituido (IIa) $[\text{BR}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{R}^d]^-$, se da preferencia a todos los cuatro radicales R^a a R^d que son idénticos y que son preferiblemente flúor, trifluorometilo, pentafluoroetilo, fenilo, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo. Los boratos tetrasustituidos particularmente preferidos (IIa) son tetrafluoroborato, tetrafenilborato y tetra-[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato.

45

Si el anión A^{n-} es un sulfonato orgánico (IIb) $[\text{R}^e-\text{SO}_3]^-$, el radical R^e es preferiblemente metilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, p-tolilo o C_9F_{19} . Los sulfonatos orgánicos particularmente preferidos (IIb) son trifluorometanosulfonato (triflato), metanosulfonato, p-toluenosulfonato, nonadecafluoronanosulfonato (nonaflato), dimetilenglicol monometil éter sulfato y octilsulfato.

50

Si el anión A^{n-} es un carboxilato (IIc) $[\text{R}^f-\text{COO}]^-$, el radical R^f es preferiblemente hidrógeno, trifluorometilo, pentafluoroetilo, fenilo, hidroxifenilmetilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, etenil (vinil), 2-propenilo, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, cis-8-heptadecenilo, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COO}-$ o un alquilo C_1-C_{18} lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propil(isobutil), 2-metil-2-propil(terc-butil), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, heptadecilo. Los carboxilatos particularmente preferidos (IIc) son formato, acetato, propionato, butirato, valerato, benzoato, mandelato, tricloroacetato, dicloroacetato, cloroacetato, trifluoroacetato, difluoroacetato, fluoroacetato.

55

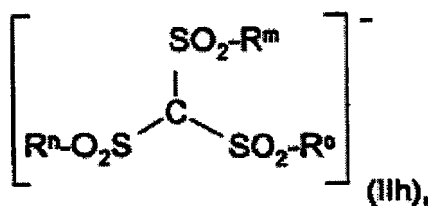
Si el anión A^{n-} es un (fluoroalquil)fluorofosfato (IIId) $[\text{PF}_x(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}-z\text{H}_z)_{6-x}]^-$, z es preferiblemente 0. Se da particular preferencia a (fluoroalquil)fluorofosfatos (IIId), en los que $z=0$, $x=3$ y $1 \leq y \leq 4$, específicamente $[\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3]^-$, $[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$, $[\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3]^-$ y $[\text{PF}_3(\text{C}_4\text{F}_7)_3]^-$.

65

ES 2 305 787 T3

Si el anión A^{n-} es una imida (IIe) $[R^s-SO_2-N-SO_2-R^h]^-$, (IIf) $[R^i-SO_2-N-CO-R^l]^-$ o (IIg) $[R^kCO-N-CO-R^l]^-$, los radicales R^s a R^l son preferiblemente cada uno, independientemente el uno del otro, trifluorometilo, pentafluoroetilo, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo o Alquilo C_1-C_{12} ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propil(isobutil), 2-metil-2-propil(terc-butil), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo. Las imidas particularmente preferidas (IIe), (IIf) y (IIg) son $[F_3C-SO_2-N-SO_2-CF_3]^-$ -(bis(trifluorometilsulfonyl)-imida), $[F_5C_2-SO_2-N-SO_2-C_2F_5]^-$ -(bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida), $[F_3C-SO_2-N-CO-CF_3]^-$, $[F_3C-CO-N-CO-CF_3]^-$ y aquellos en los cuales los radicales R^s a R^l son cada uno, independientemente el uno del otro, metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo o fluorometilo.

Si el anión A^{n-} es un metido (IIh)



Los radicales R^m a R^o son preferiblemente cada uno, independientemente el uno del otro, trifluorometilo, pentafluoroetilo, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo o Alquilo C_1-C_{12} ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propil(isobutil), 2-metil-2-propil(terc-butil), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo. Las metidas particularmente preferidas (IIh) son $[(F_3C-SO_2)_3C]^-$ -(tris(trifluorometilsulfonyl)metida), $[(F_5C_2-SO_2)_3C]^-$ -(bis(pentafluoroetilsulfonyl)metida) y aquellos en los cuales los radicales R^m a R^o son cada uno, independientemente el uno del otro, metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, triclorometilo, diclorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluorometilo o fluorometilo.

Si el anión A^{n-} es un sulfato orgánico (IIi) $[R^pO-SO_3]^-$, el radical R^p es preferiblemente un radical alquilo C_1-C_{30} ramificado o no ramificado, particularmente preferiblemente metilsulfato, etilsulfato, propilsulfato, butilsulfato, pentilsulfato, hexilsulfato, heptilsulfato o octilsulfato.

Los aniones muy particularmente preferidos A^{n-} son: tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, trifluorometanosulfonato, metanosulfonato, formato, acetato, mandelato, nitrato, nitrito, trifluoroacetato, sulfato, hidrogensulfato, metilsulfato, etilsulfato, propilsulfato, butilsulfato, pentilsulfato, hexilsulfato, heptilsulfato, octilsulfato, fosfato, dihidrógenofosfato, hidrógenofosfato, propionato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida(triflimida), bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida, tris(trifluorometilsulfonyl)metida (metida), bis(pentafluoroetilsulfonyl)metida, p-toluenosulfonato (tosilato), bis[salicilato(2-)]borato, dimetilenglicol monometil éter sulfato, oleato, estearato, acrilato, metacrilato, maleato, hidrogencitrato, vinilfosfonato, bis(pentafluoroetil)fosfinato, bis[oxalato(2-)]borato, bis[1,2-bencenodiolato(2-)-O,O']borato, dicianamida, tris(pentafluoroetil)trifluoro-fosfato, tris(heptafluoropropil)trifluorofosfato y tetracianoborato.

Para los propósitos de la presente invención, los compuestos orgánicos que tienen grupos funcionales prácticos que están para ser extraídos son generalmente compuestos de clases de compuestos de la Fórmula E-X-H,

en donde

E es hidrógeno u opcionalmente halógeno-, alcoxi C_1-C_4 - o amino-alquilo C_1-C_{20} sustituido; opcionalmente halógeno-, alquilo- o metoxi- fenilo sustituido, naftilo o heteroarilo y

X es $-N(R')$ -, $-O$ -, $-P(R')$ -, $-N(R')-O$ -, $-N(R')-N(R'')$ -, $-C(R')=N-O$ -, $-C(=O)-O$ -, $-S(=O)_2-O$ -, $-S(=O)-O$ -, $P(R')$ -, $P(=O)(R')$ -, $P(=O)(OR')$ -, $P(=O)_2(R')$ -.

Específicamente, los siguientes compuestos orgánicos que tienen grupos funcionales prácticos se pueden extraer utilizando el proceso de la presente invención:

Los alcoholes tal como alcanoles C_1-C_{20} , polioles, dioles germinales (hidratos); silanoles; aminas tal como anilina, N-alquilanilina C_1-C_{20} , N-alquilamina C_1-C_{20} , N,N-di-alquilamina C_1-C_{20} ; aminas cíclicas tal como piperidina, piperazina, pirrolidina, morfolina y sales de amonio; fosfinas; amidinas; hidrazinas y sales hidrazinio, hidrazonas; hi-

ES 2 305 787 T3

droxilaminas y sales de hidroxilamonio; carbamatos; ureas; cianohidrinias; iminas tal como imidazol, aldiminas (bases Schiff), cetiminas y sales iminio; enaminas tal como pirrol;

5 compuestos hidrazo; hidroperóxidos tal como terc-butil hidroperóxido; imidas tal como ftalimida; ésteres imino; oximas; hidrogenperóxido; agua (“disolventes de secado”);

fenoles tal como hidroquinonas, resorcinoles, catecoles, naftol, binaftol; ácidos fosfinosos; ácidos fosfínicos; ácidos fosfónicos; fosfonatos monoalquilo (o arilo); ácido fosfórico; fosfatos monoalquilo (o arilo); fosfatos dialquilo (o arilo); ácidos carboxílicos; aminoácidos; ácidos hidroxicarboxílicos; ácidos cetocarboxílicos; ácidos hidroxámicos; 10 ácidos hidroxamosulfónicos; ácidos sulfínicos; ácidos sulfónicos o ácidos peroxocarboxílicos.

En particular, E-X-H es: fenol sustituido o no sustituido, por ejemplo o,m,p-cresol, 3-hidroxipirazol, 2-hidroxipiridina, hidroquinona, resorcinol, catecol; alcohol C₁-C₂₀, glicol, glicerol, anilina opcionalmente sustituida, por ejemplo N-alquilanilina C₁-C₂₀, N-alquilamina C₁-C₂₀, N,N-di-alquilamina C₁-C₂₀, P-alquifosfina C₁-C₂₀, P,P-di-alquifosfina C₁-C₂₀, fenilfosfina, difenilfosfina, hidrazina, hidroxilamina, ácido sulfónico, ácido sulfónico, ácido fosfórico, ácido 15 carboxílico o aminoácido.

E-X-H es particularmente preferiblemente: fenol opcionalmente sustituido, por ejemplo o,m,p-cresol, 3-hidroxipirazol, 2-hidroxipiridina, hidroquinona, resorcinol, catecol o alcoholes tal como alcohol C₁-C₂₀, glicol, glicerol. 20

Para los propósitos de la presente invención, los disolventes apróticos son, en particular, aparte de los hidrocarburos definidos adicionalmente adelante:

- 25 • Los alcanos clorinados tal como cloruro de metileno, cloroformo o tetracloruro de carbono;
- Éteres alicíclicos y alifáticos tal como éter de dietilo, metil terc-butil éter o tetrahidrofurano;
 - Cetonas tal como acetona, 2-butanona o 3-butanona;
 - 30 • Ésteres carboxílicos tal como acetato de etilo, acetoacetato de etilo, butil acetato o 2-etilhexil acetato y
 - Amidas tal como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, tetrametilurea o hexametilfosforamida.

Para los propósitos de la presente invención, los hidrocarburos pueden ser compuestos alifáticos tal como alcanos. 35 Los alcanos preferidos son propano ramificado o no ramificado, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano o decano o mezclas alcano que se utilizan acostumbradamente como disolventes y también cicloalcanos tal como ciclopentano o ciclohexano. Varias fracciones de petróleo claro tal como Solvesso[®] son posibles aquí.

Olefinas tal como etileno, propeno, butano, butadienos, ciclohexadieno, ciclohexeno, hexadieno, hexeno o penteno 40 son también adecuados como hidrocarburo.

Los hidrocarburos posibles adicionales son disolventes aromáticos tal como benceno, tolueno, o,m,p-xileno, mesitileno, cumeno, seudocumeno, hemellitol, etilbenceno, anisol, estireno, estilbenceno, terc-butilbenceno, dinitrobenceno, 45 clorobenceno, diclorobenceno, nitrobenceno o benzonitrilo. Se da particular preferencia utilizando tolueno y en particular clorobenceno.

Es también posible el uso en mezclas de hidrocarburo compuestas de varios alcanos, olefinas, aromáticos o tanto mezclas de alcanos y olefinas, alcanos y aromáticos o olefinas y aromáticos.

50 Las siguientes purezas pueden ventajosamente extraerse de acuerdo con la presente invención de hidrocarburos alifático por medio de líquidos iónicos: alcoholes tal como alcoholes C₁-C₂₀, polioles, dioles germinales (hidratos); aminas tal como anilina, N-alquilanilina C₁-C₂₀, N-alquilamina C₁-C₂₀, N,N-di-alquilamina C₁-C₂₀, aminas cíclicas tal como piperidina, piperazina, pirrolidina, morfolino y sales de amonio; fosfinas; amidinas; hidrazinas y sales de hidrazinio, hidrazonas; hidroxilaminas y sales de hidroxilamonio; carbamatos; ureas; iminas tal como imidazol, aldiminas (bases Schiff), cetiminas y sales iminio; hidroperóxidos tal como terc-butil hidroperóxido; imidas tal como 55 eftalimida; oximas; hidrogenperóxido; agua (“disolventes de secado”); fenoles tal como hidroquinonas, resorcinoles, catecoles, naftol, binaftol; ácidos fosfinosos; ácidos fosfínicos; ácidos fosfónicos; fosfonatos monoalquilo (o arilo); ácidos fosfóricos; fosfatos monoalquilo (o arilo); fosfatos dialquilo (o arilo); ácidos carboxílicos; aminoácido; ácidos hidroxicarboxílicos; ácidos cetocarboxílicos; ácidos hidroxámicos; ácidos hidroxamo sulfónicos; ácido sulfínico; ácidos sulfónicos o ácidos peroxicarboxílicos. 60

Las siguientes impurezas se pueden extraer particularmente preferiblemente de hidrocarburos alifáticos: alcoholes, dioles, polioles; aminas; fosfinas; iminas; aldiminas, cetiminas; ureas; hidrazinas; hidroperóxidos; hidroxilaminas; 65 imidas; oximas; fenoles, hidroquinonas, resorcinoles, catecoles, naftol, binaftol; ácidos peroxicarboxílicos; ácidos carboxílicos; aminoácidos; ácidos fosfinosos, ácidos fosfínicos, ácidos fosfónicos, fosfonatos monoalquilo (o arilo), ácidos sulfínicos, ácidos sulfónicos.

ES 2 305 787 T3

En particular, los siguientes compuestos próticos se pueden extraer de hidrocarburos aromáticos utilizando el proceso de la presente invención.

Los alcoholes tal como alcanoles C₁-C₂₀, polioles; aminas tal como anilina, N-alquilanilina C₁-C₂₀, N-alquilamina C₁-C₂₀, N,N-Di-alquilamina C₁-C₂₀, aminas cíclicas tal como piperidina, piperazina, pirrolidina, morfolina y sales de amonio; fosfinas; amidinas; hidrazinas y sales de hidrazinio, hidrazonas; hidroxilaminas y sales de hidroxilamonio; carbamatos; ureas; iminas tal como imidazol, aldiminas (bases Schiff), cetiminas y sales de iminio; hidroperóxidos tal como terc-butil hidroperóxido; imidas tal como ftalimida; oximas; hidrogenperóxido; agua (“disolventes de secado”); fenoles tal como hidroquinonas, resorcinoles, catecoles, naftol, binaftol; ácidos fosfinosos; ácidos fosfínicos; ácidos fosfónicos; fosfonatos monoalquilo (o arilo); ácidos fosfóricos; fosfatos monoalquilo (o arilo); fosfatos dialquilo (o arilo); ácidos carboxílicos; aminoácidos; ácidos hidroxicarboxílicos; cetoácidos carboxílicos; ácidos hidroxámicos; ácidos hidroxamosulfónicos; ácidos sulfínicos; ácidos sulfónicos o ácidos peroxicarboxílicos.

Se da particular preferencia a extraer las siguientes impurezas de hidrocarburos aromáticos: alcoholes, dioles, polioles; aminas; fosfinas; iminas; aldiminas, cetiminas; ureas; carbamatos, hidrazinas; hidroperóxidos; hidroxilaminas; imidas; oximas; fenoles, hidroquinonas, resorcinoles, catecoles, naftol, binaftol; ácidos peroxicarboxílicos; ácidos carboxílicos; aminoácidos; ácidos fosfinosos; ácidos fosfínicos, ácidos fosfónicos, fosfonatos monoalquilo (o arilo), ácidos sulfínicos, ácidos sulfónicos.

En las definiciones de los símbolos en la Fórmula anterior, se hace el uso de términos colectivos que son generalmente representativos de los siguientes sustituyentes:

Halógeno: flúor, cloro, bromo y yodo;

Alquilo: radicales de hidrocarburo de cadena recta o ramificada saturados que tienen de 1 a 4 o 6, 12, 20 átomos de carbono, por ejemplo, alquilo C₁-C₆ tal como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo; butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo;

Haloalquilo: grupos alquilo de cadena recta o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) en el que los átomos de hidrógeno se pueden reemplazar parcialmente o completamente por átomos de halógeno como se mencionó anteriormente, por ejemplo, haloalquilo C₁-C₂ tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo o 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo;

Heterociclo aromático o parcialmente insaturado de 5 a 6 miembros saturado que comprende de 1 a 4 heteroátomos del grupo que consiste de O, N y S:

Heterociclilo de 5- o 6- miembros que comprende de 1 a 3 átomos de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno o azufre o uno o dos átomos de oxígeno y/o azufre, por ejemplo, 2-tetrahidrofuranilo, 3-tetrahidrofuranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-tetrahidrotienilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinilo, 3-isotiazolidinilo, 4-isotiazolidinilo, 5-isotiazolidinilo, 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo, 2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 1,2,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-5-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-5-ilo, 1,2,4-triazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,3,4-triazolidin-2-ilo, 2,3-dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrofur-3-ilo, 2,4-dihidrofur-2-ilo, 2,4-dihidrofur-3-ilo, 2,3-dihidrotien-2-ilo, 2,3-dihidrotien-3-ilo, 2,4-dihidrotien-2-ilo, 2,4-dihidrotien-3-ilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 2-isoxazolin-3-ilo, 3-isoxazolin-3-ilo, 4-isoxazolin-3-ilo, 2-isoxazolin-4-ilo, 3-isoxazolin-4-ilo, 4-isoxazolin-4-ilo, 2-isoxazolin-5-ilo, 3-isoxazolin-5-ilo, 4-isoxazolin-5-ilo, 2-isotiazolin-3-ilo, 3-isotiazolin-3-ilo, 4-isotiazolin-3-ilo, 2-isotiazolin-4-ilo, 3-isotiazolin-4-ilo, 4-isotiazolin-4-ilo, 2-isotiazolin-5-ilo, 3-isotiazolin-5-ilo, 4-isotiazolin-5-ilo, 2,3-dihidropirazol-1-ilo, 2,3-dihidropirazol-2-ilo, 2,3-dihidropirazol-3-ilo, 2,3-dihidropirazol-4-ilo, 2,3-dihidropirazol-5-ilo, 3,4-dihidropirazol-1-ilo, 3,4-dihidropirazol-3-ilo, 3,4-dihidropirazol-4-ilo, 3,4-dihidropirazol-5-ilo, 4,5-dihidropirazol-1-ilo, 4,5-dihidropirazol-3-ilo, 4,5-dihidropirazol-4-ilo, 4,5-dihidropirazol-5-ilo, 2,3-dihidrooxazol-2-ilo, 2,3-dihidrooxazol-3-ilo, 2,3-dihidrooxazol-4-ilo, 2,3-dihidrooxazol-5-ilo, 3,4-dihidrooxazol-2-ilo, 3,4-dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 3,4-dihidrooxazol-5-ilo, 3,4-dihidrooxazol-2-ilo, 3,4-dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 1,3-dioxan-5-ilo, 2-tetrahidropiranilo, 4-tetrahidropiranilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-hexahidropiridazinilo, 4-hexahidropiridazinilo, 2-hexahidropirimidinilo, 4-hexahidropirimidinilo, 5-hexahidropirimidinilo, 2-piperazinilo, 1,3,5-hexahidrotiazin-2-ilo y 1,2,4-hexahidrotiazin-3-ilo;

Heteroarilo de 5 miembros que comprende de 1 a 4 átomos de nitrógeno o de 1 a 3 átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno: grupos heteroarilo de 5 miembros que pueden comprender de 1 a 4 átomos de nitrógeno o de 1 a 3 átomos de nitrógeno y un átomo de azufre u oxígeno como miembros en el anillo en adición a los átomos de carbono, por ejemplo, 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo,

ES 2 305 787 T3

2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo y 1,3,4-triazol-2-ilo;

5 Heteroarilo de 6 miembros que comprende de 1 a 3 o de 1 a 4 átomos de nitrógeno: grupos heteroarilo de 6 miembros que pueden comprender de 1 a 3 o de 1 a 4 átomos de nitrógeno como los miembros del anillo en adición a los átomos de carbono, por ejemplo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirazinilo, 1,3,5-triazin-2-ilo y 1,2,4-triazin-3-ilo.

10 El líquido iónico se selecciona generalmente de modo que este tiene la miscibilidad de menos de 10%, preferiblemente menos de 5%, con el hidrocarburo a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos adecuados son generalmente aquellos que forman dos fases separadas con el hidrocarburo.

15 En general, el proceso de la presente invención es capaz de reducir la contaminación en por lo menos 5%, frecuentemente en más de 50% y preferiblemente en más de 90%, en una etapa de extracción. El proceso de extracción se puede llevar a cabo usualmente en una o más etapas, por lotes o continuamente. Si se desea, el proceso de extracción se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas inerte (nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono).

20 Los tiempos usuales de extracción varían de menos de un minuto a 2 horas. Se da preferencia a tiempos de contacto de dos fases de menos de 1 hora.

Dependiendo del punto de ebullición del líquido iónico, se establecen las temperaturas de menos que/igual a 100°C. Las temperaturas de extracción típicas son de 10 a 100°C., preferiblemente de 25 a 80°C.

25 La extracción se puede llevar a cabo bajo presión atmosférica o bajo una presión de hasta 200 atm.

Los aparatos de extracción usuales son sistemas mezclador-decantador, columnas de varias construcciones, por ejemplo, columnas de bandeja, columnas de burbuja, columnas que contienen paquete aleatorio u ordenado, columnas de disco rotatorio y columnas de placa vibratoria, y separadores de plato.

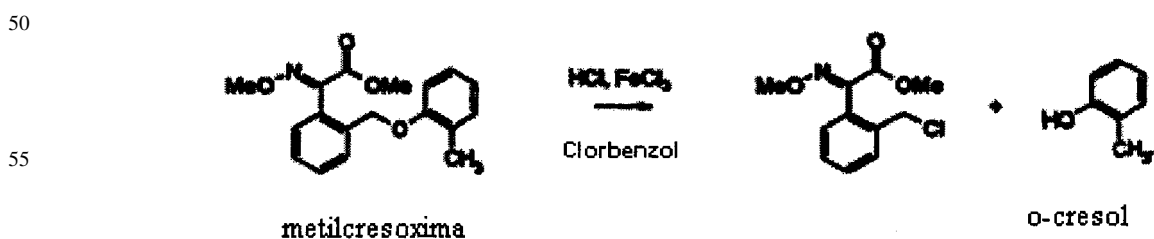
30 Después que se completa la extracción, la fase de separación se puede llevar a cabo mediante los métodos conocidos en la literatura.

Recirculación del líquido iónico

35 Los líquidos iónicos tienen una presión de vapor baja y son muy estables térmicamente. Los líquidos iónicos se reticulan preferiblemente al separar las impurezas mediante destilación o re-extracción.

40 La remoción de las impurezas mediante destilación se lleva a cabo preferiblemente en un evaporador de película delgada. La re-extracción se puede llevar a cabo utilizando, en particular, medios que tiene de forma similar un conductor de miscibilidad con el líquido iónico. Los medios para re-extracción adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos polares tal como hidrocarburos halogenados, dióxido de carbono supercrítico, cetonas, ésteres, nitrilos, ureas, éteres, poliéteres y polioles.

45 La forma en la cual las funciones del proceso se ilustran adelante por medio de un ejemplo. El problema de separación en el cual este se basa es como sigue. El clivaje de metil cresoxima en la presencia de cloruro de hierro (III) en formas de clorobenceno no solo el 2-clorometilfenilacético deseado alfa-O-metiloxima (CIMO) pero también cantidades equimolares de o-cresol.



60 En la remoción convencional del cresol por medio de álcali tal como hidróxido de sodio acuoso diluido, el CIMO que es sensible bajo condiciones alcalinas se descompone parcialmente.

65 Un ensayo por lo tanto se ha llevado a cabo para determinar si la extracción por medio de líquidos iónicos ácidos es posible. El CIMO es estable en un medio ácido no acuoso. El siguiente experimento muestra que el líquido iónico ácido de hidrogensulfato 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM HSO₄) como extractor exhibe selectividades excelentes con respecto a o-cresol. Aún después de una única extracción, el o-cresol se puede remover completamente de acuerdo con el HPLC. La recuperación del CIMO después de la extracción es 98%.

ES 2 305 787 T3

Ejemplo 1

Extracción de o-cresol de clorobenceno por medio de EMIM HSO₄

5 La extracción se lleva a cabo a 80°C con el fin de reducir la viscosidad del líquido iónico. Los tiempos de extracción son en cada caso 15 minutos. Para alcanzar la separación óptima de las fases, se lleva a cabo la centrifugación antes de la separación. La fase límite se puede reconocer muy fácilmente, y la separación de las fases se completa. El EMIM HSO₄ utilizado para la extracción se pre-satura con el disolvente (clorobenceno).

Medio	Cantidad g	% peso o-cresol	g o-cresol	Suma g E/Z-oxima
líquido iónico añadido	80	0	0	0
material de partida fase orgánica	80	2,11	1,688	4,312
fase superior después de lavado 1	72,5	0	0	4,176
fase inferior después de lavado 1	81,8	1,75	1,4315	0,01636
fase superior establecida en extracción 2	69	0	0	3,9744
fase superior después de lavado 2	64	0	0	3,7184
fase inferior después de lavado 2	73,5	0	0	0

25 *Balance de masa*

Utilizado en la primera extracción: 160.0 g (total)

30 Obtenido después de la primera extracción: 154.3 g

Pérdidas (evaporación, frasco): 5.7 g (3.6%)

Utilizado en la primera extracción: 80.0 g (fase superior)

35 Obtenido después de la primera extracción: 72.5 g

Obtenido después de la primera extracción (teórica): 78.4 g

40 Pérdidas (evaporación, frasco): 1.6 g (2.0%)

Utilizado en la segunda extracción: 146.5 g (total)

Obtenido después de la segunda extracción: 137.5 g

45 Pérdidas (evaporación, frasco): 9.0 g (6.1%)

Utilizado en la segunda extracción: 69.0 g (fase superior)

50 Obtenido después de la segunda extracción: 64.0 g

Obtenido después de la segunda extracción (teórica): 68.9 g

Pérdidas (evaporación, frasco): 4.9 g (7.1%).

55 El o-cresol puede, de acuerdo con el HPLC, ser removido completamente de la fase orgánica por medio de una etapa de extracción. El análisis más preciso por GC muestra que la concentración del o-cresol se puede reducir a <50 ppm después de dos extracciones. El CLMO es estable hacia el líquido iónico aún a 80°C.

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la remoción extractiva de fenol opcionalmente sustituido, 3-hidroxi-pirazol, 2-hidroxi-piridina, hidroquinona, resorcinol, catecol; alcohol C₁-C₂₀, glicol, glicerol, anilina opcionalmente sustituida, N-alquilamina C₁-C₂₀, N,N-di-alquilamina C₁-C₂₀, P-alquilfosfina C₁-C₂₀, P,P-di-alquilfosfina C₁-C₂₀, fenilfosfina, difenilfosfina, hidrazina, hidroxilamina, ácido sulfónico, ácido sulfínico, ácido fosfórico, ácido carboxílico o aminoácido de disolventes apróticos por medio de líquidos iónicos de la Fórmula [K]_n⁺[A]ⁿ⁻,

en donde

n es 1, 2 o 3;

[K]⁺ se selecciona del grupo que consiste de:

- cationes de amonio cuaternarios de la Fórmula [NR¹,R²,R³,R⁴]⁺ (Ia),
- cationes de fosfonio cuaternarios de la Fórmula [PR¹,R²,R³,R⁴]⁺ (Ib),

en donde

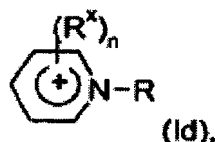
R¹, R², R³, R⁴ son cada uno Alquilo C₁-C₁₂ o fenil-Alquilo C₁-C₄, en donde los radicales alifáticos pueden llevar de 1 a 4 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, amino, ciano, Alcoxi C₁-C₄ y el anillo fenilo puede llevar los sustituyentes mencionados anteriormente y también Alquilo C₁-C₆, carboxilato y grupos sulfonato;

R¹ y R² se pueden tomar juntos para formar un radical alquileo C₄-C₅ que se puede sustituir por Alquilo C₁-C₄, halógeno, ciano o Alcoxi C₁-C₄;

- cationes imidazolinio de la Fórmula,



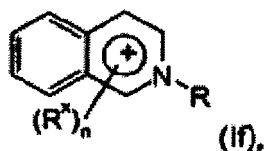
- cationes piridinio de la Fórmula,



- cationes pirazolio de la Fórmula,



- cationes quinolinio de la Fórmula,



ES 2 305 787 T3

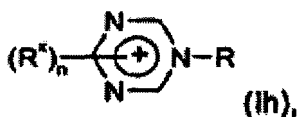
- cationes tiazolio de la Fórmula,

5



- cationes triazinio de la Fórmula,

10



15

en donde el índice n y los sustituyentes R y R^x tienen los siguientes significados:

20

n es 0, 1, 2, 3 o 4;

R es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o fenil-alquilo C₁-C₄,

25

en donde los radicales alifáticos pueden llevar de 1 a 4 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de halógeno, amino, ciano, alcoxi C₁-C₄ y el anillo fenilo puede llevar los sustituyentes mencionados anteriormente y también alquilo C₁-C₆, carboxilato y grupos sulfonato;

R^x es alquilo C₁-C₆, halógeno, amino, ciano, alcoxi C₁-C₄, carboxilato o sulfonato;

30

[A]_n⁻ es el anión parcialmente o completamente desprotonado de un ácido prótico orgánico o inorgánico HnA (III), en donde n es un entero positivo e indica la carga en el anión.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el compuesto orgánico extraído es un fenol o alcohol.

35

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el disolvente aprótico es un hidrocarburo.

4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el hidrocarburo es un alcano o alcano halogenado.

40

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el hidrocarburo es un areno que se sustituye opcionalmente por halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ o metoxicarbonilo.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el líquido iónico es sal de amonio o imidazolio o una mezcla de estas sales.

45

7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el líquido iónico es un sulfato o hidrosulfato.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 6 o 7, en donde un fenol se remueve de clorobenceno.

50

9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la impureza extraída se separa del líquido iónico mediante destilación.

10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la impureza extraída se separa del líquido iónico mediante re-extracción.

55

60

65